

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1932-1933.

N° 10.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

DES

PLANTES A TANIN

indigènes officinales

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université de Paris

(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1933.

PAR

Mlle J. GUILLEMAIN,

PHARMACIEN

JURY { MM E. TASSILLY, Président.
R. FABRE. Professeur.
P. FLEURY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME.

1933

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1932-1933.

N° 10.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE

DES

PLANTES A TANIN

indigènes officinales

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Université de Paris

(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 1933.

PAR

Mlle J. GUILLEMAIN,

PHARMACIEN

JURY

{ MM. E. TASSILLY, Président.
R. FABRE, Professeur.
P. FLEURY, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME.

1933

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN, Doyen, *,  I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. *,  I.
P. DESPORT, Secrétaire, *,  I.

PROFESSEURS

GUÉRIN, *,  I.....	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut.	
G. O. *,  I.....	Chimie organique.
PERRÔT, O. *,  I.....	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. *,  I.....	Zoologie.
LEBEAU, O. *,  I.....	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *,  I.....	Chimie analytique.
GORIS, *,  I.....	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. *,  I.....	Physique.
DAMIENS, *,  I.....	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ,  I.....	Chimie biologique.
SOMMELET, *,  I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *,  I.....	Cryptogamie et Micro- biologie.
FABRE,  I	Toxicologie.
LAUNOY, O. *,  I.....	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : RADAIS, O. *,  I.

Professeurs honoraires : MM. DELÉPINE, O. *,  I. GUERBET, *,  I.
et RADAIS, O. *,  I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, *,  I....	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *,  I.....	Pharmacodynamie.
DELABY, *,  I.....	Minéralogie.
BACH,  I....	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *,  I.	MM MASCRÉ.  I.	MM. BEDEL,  I.
PICON,  I	FLEURY,  I.	RÉGNIER,  I.
	BACH,  I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL,  I., *agrégé*, chargé des
T. P. de 1^{re} année Chimie générale.
FLEURY,  I, et RÉGNIER,  I ,
agrégés, chargés des travaux de Chimie analytique.
SOURÈGES,  I..... Micrographie
LEROUX  I..... Physique.
DEVAL, *,  I..... Microbiologie.
DELABY, *,  I, PICON,  I, et
MASCRÉ,  I. *agrégés*, chargés des Travaux généraux de 4^e année
Bibliothécaire en Chef : M BERNARD,  I.



A MON MAÎTRE

MONSIEUR E. TASSILLY

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie de Paris.
Officier de la Légion d'Honneur.

Témoignage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR R. FABRE

Professeur de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie,
Pharmacien des Hôpitaux de Paris,

A MONSIEUR P. FLEURY

Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie de Paris.

Témoignage de respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

Témoignage de ma très grande affection.

MEIS ET AMICIS.

INTRODUCTION.

En dehors du tanin de la noix de Galle, l'un des tanins les plus employés en pharmacie est celui que l'on extrait du ratanhia, arbuste de l'Amérique du Sud (Pérou, Bolivie, Nouvelle-Grenade, Brésil).

Les plantes indigènes qui renferment du tanin étant extrêmement nombreuses, M. le Professeur TASSILLY, à qui nous avons demandé un sujet de thèse, a pensé qu'il serait intéressant de rechercher si certains des végétaux tannifères les plus communs de notre pays ne pouvaient pas être avantageusement substitués au ratanhia.

Parmi les plantes susceptibles d'être retenues, nous nous sommes arrêtée à la bistorte, à la tormentille et au fraisier.

En dehors du dosage du tanin de ces plantes, effectué suivant deux techniques différentes que nous voulions comparer, nous avons étudié l'influence de l'époque de la récolte et du mode de dessiccation sur leur richesse tannique et l'influence de l'acidité des liqueurs extractives sur le taux de principes tannants.

Ces différents points constituent les chapitres de notre travail.

Mais avant d'aborder notre sujet, qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à M. le Professeur TASSILLY qui a bien voulu nous donner les directives de notre travail, en suivre l'exécution et accepter la présidence de notre Jury de Thèse.

A M. le Professeur FABRE qui nous a réservé dans son laboratoire un accueil aussi large que bienveillant et nous a prodigué, en toutes circonstances, les plus précieux conseils ; qu'il veuille bien trouver ici, l'expression de notre profonde reconnaissance et l'assurance de notre entier dévouement.

Nous remercions également M. le Professeur agrégé FLEURY d'avoir bien voulu accepter de faire parti de notre Jury et M. GESTEAU, Assistant au Cours de Physique, pour l'intérêt qu'il nous a toujours porté.

Nous exprimons enfin toute notre gratitude au Conseil de la Faculté qui a bien voulu nous accorder une subvention sur les fonds du legs MOISSAN.

CHAPITRE I.

Les méthodes de dosage du tanin.

Application à quelques drogues indigènes.

Le dosage du tanin dans les végétaux est un problème auquel on n'a pas encore donné de solution satisfaisante ; cela tient à la complexité des produits soumis à l'analyse. Ces produits contiennent, en effet, des tanins de constitution encore à peu près inconnue, ne se comportant pas toujours de façon identique vis-à-vis des réactifs servant à les doser ; ils renferment, en outre, des substances extractives qui accompagnent en quantités variables les divers tanins et qui peuvent venir fausser le dosage.

Depuis longtemps, les chimistes ont cherché à éliminer ces causes d'erreur d'origines diverses, ce qui a donné lieu à un nombre considérable de méthodes de dosage. Il ne peut entrer dans le cadre de ce travail de faire l'historique de ces méthodes ; nous nous contenterons, après MM. MEUNIER et JAMET [13], de les classer en cinq groupes :

I.— Méthodes basées sur la précipitation du tanin par un sel métallique ou un alcaloïde.

II. — Méthodes basées sur l'absorption de l'oxygène libre par le tanin.

III. — Méthodes basées sur les propriétés réductrices des tanins.

IV. — Méthodes basées sur l'absorption des tanins par les matières protéiques : colle de Poisson, gélatine, cordes à violon, parchemin, peau fraîche, poudre de peau.

V. — Méthodes mixtes provenant de la combinaison des méthodes précédentes.

Les techniques qui nous ont permis d'obtenir les chiffres rapportés dans ce travail appartiennent aux deux derniers groupes.

On utilise, en pharmacie, deux propriétés du tanin : d'une part sa propriété de donner avec l'iode des combinaisons iodo-tanniques destinées à rendre l'iode plus facilement assimilable ; d'autre part son action styptique sur les muqueuses qu'explique sa propriété de former avec les tissus animaux des composés imputrescibles.

Ce sont ces particularités qui nous ont fait choisir une méthode de dosage à l'iode et une méthode de dosage à la poudre de peau.

La première, ou méthode de Ferdinand JEAN, modifiée par BOUDET, est une méthode volumétrique basée sur le fait qu'une solution d'iode est absorbée proportionnellement à la quantité de tanin mise en expérience ; l'évaluation des non-tanins se fait par l'intermédiaire de la poudre de peau.

La seconde est la méthode officielle de dosage de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir ; c'est une méthode pondérale, dans laquelle on compte comme « tanin » la différence des résidus secs de la solution tannante filtrée, avant et après l'action de la poudre de peau.

Mais avant de faire l'analyse quantitative des tanins que contiennent les plantes que nous allons étudier, nous avons voulu en connaître la nature. Si le tanin de la noix de Galle est vraisemblablement l'éther penta-digallique du glucose [9], la constitution de la plupart des autres tanins est encore ignorée ; on peut cependant les répartir en deux groupes, suivant qu'ils donnent à la distillation sèche du pyrogallol ou de la pyrocatéchine.

Or il existe un moyen simple de les différencier. On utilise pour cela la méthode de STIASNY [11] basée sur le fait que le formol chlorhydrique à l'ébullition précipite les tanins pyrocatéchiques. Après filtration, le tanin pyrogallique, s'il existe, peut être caractérisé dans le filtrat par addition d'une solution à 1 p. 100 d'alun de fer ammoniacal.

Si le formol chlorhydrique ne donne pas de précipité on peut affirmer l'absence de tanins pyrocatéchiques. De même, lorsque la réaction à l'alun de fer est négative, il n'y a pas de tanins pyrogalliques.

Il arrive que ces deux tanins existent en même temps dans une même matière tannante. Pour les caractériser, on utilise le mode opératoire suivant : dans une fiole conique de 125 ou 250 cm³, on met 50 cm³ de la solution tannante (à 3 ou 4 grammes de matières absorbables par la poudre de peau par litre) avec 10 cm³ de formaldéhyde à 40 p. 100 et 10 cm³ d'acide chlorhydrique étendu de moitié. On porte à l'ébullition pendant 10 minutes en adaptant à la fiole un réfrigérant à reflux. On laisse refroidir.

En présence de tanins pyrocatéchiques, il se forme un précipité plus ou moins gélatineux rouge qui se sépare facilement par filtration.

Quant au filtrat contenant le tanin pyrogallique, on en sature 5 cm³ par 3 ou 4 grammes d'acétate de

sodium cristallisé (la réaction à l'alun ferrique ne se produisant pas en présence de ClH libre) ; on agite, puis on laisse tomber une à deux gouttes de la solution ferrique (solution d'alun de fer à 1 p. 100) qui y détermine, si la solution renferme du tanin pyrogallique, une coloration bleu violacé très nette, à condition, toutefois, de ne pas agiter l'éprouvette dans laquelle se fait la réaction.

L'identification et le dosage du tanin suivant ces techniques ont été effectués sur diverses drogues à tanin indigènes officinales que nous nous proposons de décrire avant d'exposer le détail expérimental des essais effectués. Ces drogues sont la bistorte, la tormentille et le fraisier.

I. — Bistorte.

Le *Polygonum Bistorta* L., de la famille des Polygonacées, est commun dans les lieux humides et un peu élevés ; il fournit un rhizome, improprement désigné sous le nom de racine de bistorte. Ce rhizome se présente sous forme de fragments longs de 3 à 8 cm., larges de 15 cm environ, épais de 5 à 8 mm., repliés deux fois et contournés en S (particularité qui lui a valu son nom), fortement ridés transversalement et portant de fines stries longitudinales. Ces rhizomes ont une surface brun rougeâtre portant quelques petites racines grêles dont il ne reste que les cicatrices dans la partie convexe. La section transversale, rouge cannelle, montre une zone elliptique de ponctuations blanchâtres assez nombreuses (faisceaux libéro-ligneux).

L'odeur est nulle, la saveur astringente.

Le rhizome contient de l'amidon, de l'oxalate de chaux, de l'acide gallique [18] et deux tanins, l'un voi-

sin du tormentillo-tanin, l'autre paraissant identique au tanin du ratanhia. La méthode de STIASNY ayant donné deux réactions positives nous a permis de constater la nature mixte des tanins de cette plante.

Facilement pulvérisé, ce rhizome fournit une poudre grenue, brun grisâtre et donne des solutions extractives brun foncé qui se troublent légèrement par refroidissement.

II. — Tormentille.

Le rhizome de tormentille provient du *Potentilla Tormentilla* D. C. (*Tormentilla erecta* L.), de la famille des Rosacées. C'est une plante commune dans toute l'Europe et en Sibérie.

Ce rhizome a un aspect régulier, il mesure de 4 à 6 cm. de long, son diamètre est variable, ordinairement de la grosseur du doigt, mais formant souvent des sortes de tubercules noueux, rameux, portant de larges tubérosités latérales coniques, durs, à surface externe brun terreux, non écailleuse, mais très rugueuse ; il y a peu de radicelles et parfois même on ne retrouve que leurs traces ; la cassure est granuleuse, nette et à contour sinueux.

La section transversale montre une écorce peu épaisse ; le corps central présente, sur un fond rouge-brun, un cercle de faisceaux vasculaires blanc jaunâtre, isolés par de larges rayons médullaires.

Le rhizome de tormentille renferme de l'acideannique, de l'acide ellagique, du tormentol, de l'amidon, de l'oxalate de chaux ; mais le principe intéressant est le tanin : l'acide tormentillotannique, isolé par REMBOLD [14].

Le tanin de la tormentille est de nature exclusivement pyrocatéchique, la seconde partie de la réaction

de STIASNY, permettant de déceler le tanin pyrogallique ayant été négative.

Le rhizome de tormentille est facilement pulvérisé ; il fournit une poudre homogène de teinte brun rougeâtre qui donne des solutions extractives brun rouge assez foncé dans lesquelles apparaît un léger louche par refroidissement.

III. — Fraisier.

Le fraisier (*Fragaria Vesca* L.) appartient, comme la tormentille, à la famille des Rosacées. C'est une plante vivace, sauvage ou cultivée dans toutes les régions tempérées ; elle fournit un rhizome astringent appelé à tort racine.

Ce rhizome est formé de souches allongées de 8 à 15 cm. de long sur 1 à 2 cm. de diamètre, plus ou moins cylindriques, dures, souvent réunies vers le bas, parfois contournées et recourbées, striées transversalement.

La surface extérieure est brun très foncé. Les radicales, abondantes sur le rhizome frais, sont absentes dans la drogue : on en voit la base sous des écailles brunes qui recouvrent plus ou moins le rhizome entouré par des bases de feuilles desséchées.

La cassure est nette ; sur la section, on peut voir une zone externe mince limitée par un suber assez épais, écailleux et un tissu général brun rougeâtre dans lequel on distingue nettement quelques faisceaux ligneux blancs rougeâtres, striés radialement, nettement isolés et assez rapprochés de la périphérie.

Ce rhizome contient un glucoside : la fragarine et du tanin, tanin exclusivement pyrocatéchique, comme nous avons pu le constater grâce à la réaction de STIASNY.

Il donne une poudre brun rougeâtre et ses solutions extractives, brun foncé (beaucoup plus foncé que dans les cas précédents) se troublent par refroidissement.

*
**

Dosage à l'Iode.

Pour le dosage à l'iode des matières tannantes, nous avons choisi la méthode de Ferdinand JEAN [12], modifiée par BOUDET [6], [8] ; cette modification rendant le mode opératoire plus simple et plus facile à appliquer.

Le principe de ce dosage est le suivant : si l'on verse dans une solution de tanin additionnée d'empois d'amidon une solution titrée d'iode, ce métal-loïde porte son action d'abord sur le tanin, et lorsque ce dernier est saturé, le bleuissement apparaît.

BOUDET a remarqué que le bleuissement n'est pas de longue durée, la fin de la saturation du tanin est lente, et il se produit, dans cette expérience, une nouvelle coloration ; il faut donc ajouter de nouvelles quantités d'iode.

Pour que la neutralisation soit complète, il faut laisser réagir les deux corps assez longtemps ; c'est là que BOUDET propose une modification au procédé JEAN, modification qui rend ce procédé rigoureux et simple. BOUDET laisse réagir deux heures des quantités mesurées de liqueur tannique et de solution iodique. Après ce temps, l'excès d'iode est dosé avec l'hyposulfite en présence de l'empois d'amidon.

BOUDET a démontré, après de nombreux essais, qu'un gramme d'iode se combine à 1 g.,137 d'acide tannique pur et sec.

La pratique de cette méthode exige l'emploi de deux solutions titrées, réagissant entre elles volume à volume.

Solution d'iode.

Iode pur et sec.....	4 g.
Iodure de potassium	8 g.
Eau distillée, q. s. pour.....	1.000 cm ³

Solution d'hyposulfite de sodium.

Hyposulfite de sodium	7 g.,81
Eau distillée, q. s. pour.....	1.000 cm ³

4 grammes d'iode correspondant à $4 \times 1,137 = 4 \text{ g},54$ de tanin, pur, on prend cette quantité de produit commercial que l'on dissout dans une quantité suffisante d'eau pour obtenir 1.000 cm³.

On mélange dans un flacon 10 cm³ de solution iodique et 10 cm³ de solution tannique et on laisse réagir 2 heures. On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et on verse la solution d'hyposulfite jusqu'à décoloration. Le nombre de cm³ d'iode, diminué du nombre de cm³ d'hyposulfite exprimé en divisions, mesure la quantité de tanin pur contenu dans 100 parties du tanin soumis à l'analyse.

Dans une plante, les deux acides tannique et gallique existant fréquemment en même temps, BOUTET a aussi appliqué sa méthode au dosage de l'acide gallique. Il a remarqué qu'un gramme d'iode forme avec 0 g.,467 d'acide gallique une combinaison iodo-gallique neutre.

Si donc, on est en présence d'un mélange de tanin et d'acide gallique (comme dans le cas de la bistorte, nous l'avons vu plus haut) on opère d'abord comme pour le tanin seul et on note la valeur M d'iode absorbé. Puis, à 20 cm³ de décoction tannique, on ajoute

2 grammes de peau en poudre. Après 12 heures de contact, on filtre et 10 cm³ du filtrat sont alors traités par l'iode pendant 2 heures, puis par l'hyposulfite. Une nouvelle quantité d'iode m est absorbée ; 10 (M-m) correspond au tanin pour cent.

Nous avons appliqué cette technique et la méthode à la poudre de peau, aux mêmes échantillons. Les deux séries d'expériences étaient effectuées simultanément et nous utilisions, pour les dosages, les mêmes solutions extractives (voir p. . pour leur préparation) contenant de 4 grammes à 4 g.,25 de tanin par litre.

Nous avons trouvé les chiffres suivants, chiffres qui représentent, dans tous les cas, la moyenne de deux déterminations.

Bistorte.

(1 litre de solution extractive correspond à une prise d'essai de 35 g.).

Echantillon I (1) :

$$n = 1,1 \qquad N = 6,85$$

Iode absorbé directement :

$$0 \text{ g.,}04 - \frac{0,04 \times 1,1}{10} = 0 \text{ g.,}0356$$

Iode absorbé après action de la poudre de peau :

$$0 \text{ g.,}04 - \frac{0,04 \times 6,85}{10} = 0 \text{ g.,}0126$$

Iode absorbé par le tanin :

$$0 \text{ g.,}0356 - 0 \text{ g.,}0126 = 0 \text{ g.,}023$$

(1) n = nombre de cm³ de solution d'hyposulfite nécessaires pour neutraliser l'iode en excès après son action directe sur la solution tannique.

N = nombre de cm³ de solution d'hyposulfite nécessaires pour neutraliser l'iode en excès après son action sur la solution détannisée par la poudre de peau.

Ceci pour 10 cm³ de solution ; pour 1000 cm³ 2 g.,30 ce qui correspond à une richesse en tanin de :

$$1 \text{ g.,}137 \times 2,3 \times \frac{100}{35} = 7 \text{ g.,}47 \text{ p. } 100$$

Des calculs analogues nous ont donné :

<i>Echantillon</i> II.....	7 g.,35 p. 100
<i>Echantillon</i> III.....	7 g.,38 p. 100
<i>Echantillon</i> IV.....	8 g.,03 p. 100

Tormentille.

<i>Echantillon</i> I.....	49 g.,20 p. 100 de tanin
<i>Echantillon</i> II.....	48 g.,84 p. 100 de tanin
<i>Echantillon</i> III.....	47 g.,61 p. 100 de tanin
<i>Echantillon</i> IV.....	47 g.,97 p. 100 de tanin

Fraisier.

<i>Echantillon</i> I.....	5 g.,83 p. 100 de tanin
<i>Echantillon</i> II.....	6 g.,29 p. 100 de tanin
<i>Echantillon</i> III.....	5 g.,83 p. 100 de tanin
<i>Echantillon</i> IV.....	5 g.,69 p. 100 de tanin

De cette première série d'expériences il ressort donc que pour une même plante la teneur en tanin ne varie guère ; en outre, la tormentille est de beaucoup la plus riche de ces trois plantes.

Dosage à la poudre de peau.

Nous exposerons la méthode officielle de dosage de l'Association Internationale des Chimistes de l'Industrie du Cuir, ou « shake method » en reproduisant la dernière rédaction publiée en 1927 (1).

Avant de donner le détail du texte, nous indiquons le principe de la méthode, qui est le suivant :

(1) Méthode internationale officielle d'analyse quantitative des tanins. *Le Cuir Technique*. 1927. n° 24, p. 538-543.

On prépare une solution de la matière tannante à analyser ; avec cette solution filtrée sur papier colmaté de kaolin, on détermine d'une part l'extrait sec contenu dans 100 cm³, par évaporation au bain-marie et dessiccation à 100° ; d'autre part, on agite 100 cm³ de la solution initiale, pendant 10 minutes avec de la poudre de peau chromée en excès ; on filtre comme précédemment (on s'assure que le filtrat ne renferme plus de tanin en l'essayant avec une solution de gélatine salée qui ne doit pas donner de précipité) ; on détermine, comme on l'a déjà fait, l'extrait sec, et on le ramène à 100 cm³ de la liqueur primitive. La différence entre le premier et le second nombre donne la richesse en tanin de la substance à analyser.

Le texte officiel de la « shake method » se compose de plusieurs paragraphes :

A. — RÈGLEMENTATIONS GÉNÉRALES.

I. — *Matériel et appareils.*

Ce paragraphe définit la verrerie, les dessiccateurs, les capsules d'évaporation (qui doivent être peu profondes, à fond plat, de diamètre compris entre 7 et 8 cm 1/2, en verre, porcelaine ou argent) ; les bains-marie et les étuves (toutes les évaporations et dessiccations doivent se faire à une température constante et uniforme de 98°,5-100°) ; les balances (sensibles à 0 mg.,2 au moins, quand elles sont chargées à 100 g.) ; la toile pour le lavage de la poudre de peau chromée et pour la première filtration des solutions détannées, qui doit être de lin ; les papiers-filtres, de 15 cm de diamètre et de l'une des marques MUNKTELL n° 1 F et S n° 590, ou DURIEUX « Super ».

II. — Produits chimiques.

L'eau distillée doit avoir un pH compris entre 5,0 et 6,0 ; le résidu de l'évaporation de 100 cm³ ne doit pas dépasser un milligramme.

Le kaolin doit être tel que si l'on en met 1 gramme en suspension dans 100 cm³ d'eau et qu'on agite bien le tout, la suspension ait un pH compris entre 4,0 et 6,0. En outre, si l'on agite 1 gramme de kaolin avec 100 cm³ d'acide acétique $\frac{N}{100}$ et qu'on filtre, le résidu du filtrat, après évaporation et dessiccation, doit être inférieur à 1 milligramme. Si le kaolin ne remplit pas ces conditions, on peut l'y amener par digestion avec l'acide chlorhydrique et lavage à l'eau distillée.

La solution d'alun de chrome est obtenue avec de l'alun de chrome cristallin d'une composition correspondant à la formule : $\text{SO}^+\text{Cr}^2.\text{SO}^+\text{K}^2.24\text{OH}^2$. Cette solution est préparée à la température du laboratoire en dissolvant 30 grammes d'alun pour 1 litre d'eau, elle ne doit pas être préparée plus de 30 jours avant son emploi.

La poudre de peau doit remplir les conditions suivantes :

a) La teneur en cendres doit être inférieure à 0,3 p. 100.

b) Si 7 grammes de poudre séchée à l'air sont mis en suspension dans 100 cm³ d'une solution $\frac{N}{10}$ de chlorure de potassium, laissés pendant 24 heures en contact, en agitant de temps en temps, lorsque le mélange est filtré, le pH du filtrat ne doit pas être inférieur à 5 ni supérieur à 5,4.

Le réactif à la gélatine salée est préparé en dissolvant dans 100 cm³ d'eau distillée 1 gramme de géla-

tine photographique et 10 grammes de chlorure de sodium pur ; le réactif est ajusté au $\text{pH} = 4,7$ approximativement par addition d'acide ou d'alcali.

Cette solution doit être de préférence fraîchement préparée et dans sa préparation, la température ne doit pas dépasser 60° .

III. — *Préparation des échantillons pour l'analyse.*

Trois cas sont à envisager suivant que l'on a affaire à des matières tannantes solides, à des extraits solides ou à des extraits liquides.

Les matières tannantes solides, seules, nous intéressent. Elles doivent être broyées dans un moulin convenable ou dans un mortier (en cuivre ou en bronze) jusqu'à ce qu'elles passent dans un tamis de 5 fils par centimètre linéaire.

Lorsque, par suite de la nature fibreuse d'une matière tannante solide, on ne peut la broyer de façon qu'elle passe entièrement à travers le tamis spécifié, on doit peser séparément les portions fines et les portions grossières, de façon à déterminer leur proportion dans le total de la quantité broyée. On emploiera donc, pour l'extraction, des portions fines et des portions grossières dans ce même rapport.

Avec une matière donnant des poussières au broyage, on doit opérer de la même façon, c'est-à-dire que la portion sur laquelle on pratique l'extraction doit consister en poussière et en matières grossières dans les proportions où elles se trouvent dans l'échantillon broyé.

IV. — *Préparation des solutions.*

On doit employer une quantité de matière telle que l'on obtienne une solution contenant aussi exacte-

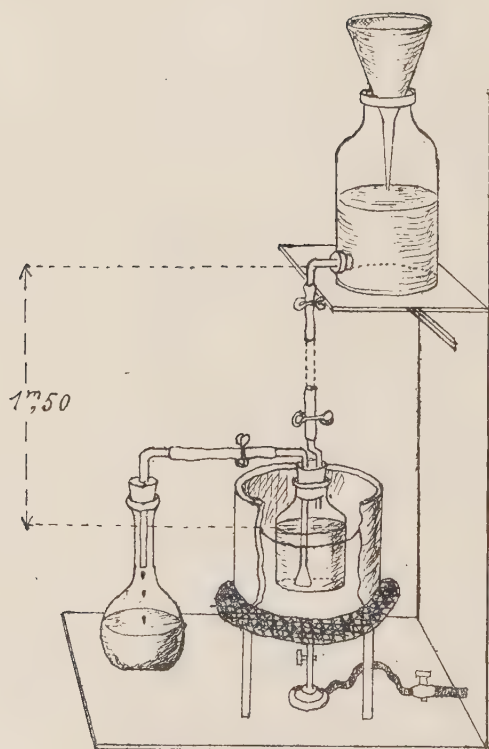


FIG. 1.

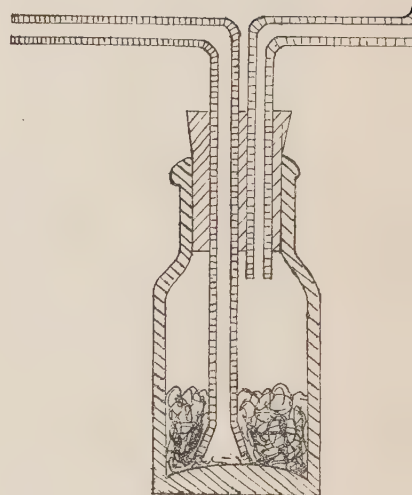


FIG. 2.

ment que possible 4 grammes de matières tannantes absorbables par la poudre de peau, par litre, et en tout cas, pas moins de 3 g.,75 ni plus de 4 g.,25.

La pesée des matières à analyser doit se faire à 2 milligrammes près.

Les matières tannantes solides, moulues, sont extraites dans un appareil spécial dit extracteur de KOCH (*fig. I et II*). Cet appareil se compose d'un flacon de verre à large ouverture de 200 à 300 cm³ de capacité, pouvant résister à un chauffage prolongé à la température d'ébullition du bain-marie. Ce flacon est muni d'un bouchon de caoutchouc que traversent deux tubes en verre ; l'un de ces tubes sert à l'introduction d'eau distillée et s'arrête à un centimètre environ au-dessous du bouchon, afin d'éviter le contact direct entre l'eau froide introduite et les parois chaudes du flacon ; l'autre tube, qui sert pour l'écoulement atteint presque le fond du flacon, et, à son extrémité inférieure, en forme d'entonnoir, est attaché un morceau de gaze de coton. Ces deux tubes sont recourbés à angle droit au-dessus du bouchon et reliés par des tubes en caoutchouc aux autres tubes.

Le fond du flacon est d'abord couvert d'une couche de 2 cm. d'épaisseur de sable de mer fin (qui doit être au préalable purifié avec de l'acide chlorhydrique et lavé à l'eau) au-dessus duquel est placée la quantité pesée de la matière tannante moulue. Le flacon est rempli de la manière suivante : le tube d'écoulement est raccordé par un joint en caoutchouc garni d'une pince de MOHR à un tube de verre recourbé à angle droit qui plonge dans un bécher rempli d'eau distillée. On remplit alors le flacon par succion exercée à l'autre tube et on ferme hermétiquement avec une pince de fermeture convenable. Le tube d'entrée est raccordé par un joint en caoutchouc garni d'une pince

ce de MOHR à un tube de verre conduisant à un réservoir d'eau se trouvant surélevé de 150 cm. par rapport au flacon. Le tube d'écoulement conduit à un ballon jaugé de 2 litres.

Donc, la matière tannante moulue étant introduite dans l'extracteur de KOCH, on lui fait subir une macération dans l'eau distillée froide à la température du laboratoire, (15° à 18°) de 12 heures au moins et de 18 heures au plus (de préférence pendant la nuit) avant de commencer l'extraction.

Au bout de ce temps, la macération doit être siphonnée et l'extraction continuée à une vitesse telle que les deux litres requis soient obtenus en 4 heures.

Lorsqu'on a recueilli les 150 premiers cm³, la température doit être élevée à 50°, et, à cette température, on recueille une nouvelle portion de 750 cm³. La température doit être alors élevée rapidement à l'ébullition, et la quantité nécessaire pour faire 2 litres est extraite aussi près que possible de l'ébullition.

La solution obtenue est refroidie à 18°. Il faut avoir soin de bien agiter la solution dans le ballon pendant toute la durée du refroidissement pour être assuré d'obtenir des résultats uniformes. Après refroidissement, la solution doit être ajustée au trait de jauge avec de l'eau distillée ; on agite et l'on procède à la filtration.

B. — ANALYSE.

Les solutions de matières solides totales, de matières solubles et de non-tanins doivent être à la même température lorsqu'on les mesure à la pipette, condition qu'il est très facile de réaliser, ces différentes mesures pouvant être faites à peu près simultanément,

1 — *Dosage de l'humidité et des matières solides totales.*

Pour déterminer *l'humidité*, on pèse exactement un poids voisin de 1 gramme de matière finement divisée dans un cristalliseur à large ouverture et de forme basse, on sèche à $98^{\circ},5-100^{\circ}$ dans une étuve à eau ou à vapeur jusqu'à poids constant.

On rapporte à 100 grammes de substance.

Les *matières solides totales* sont déterminées par évaporation jusqu'à siccité apparente, sur un bain-marie, de 50 cm³ de la solution tannante bien mélangée et uniformément trouble, dans les capsules d'évaporation précédemment décrites.

On sèche ensuite les résidus à l'étuve jusqu'à poids constant et on rapporte à 100 grammes de substance.

La solution tannique extractive précipite toujours par refroidissement. On désigne sous le nom de *matières solubles totales* le poids du résidu sec de cette solution filtrée, rapporté à 100 grammes de substance.

La filtration se fait sur papier colmaté de kaolin.

On ajoute 1 gramme de kaolin au volume de solution analytique nécessaire pour remplir le filtre (environ 75 cm³) dans un bécher, on mélange soigneusement et on verse immédiatement sur le papier-filtre. On recueille le filtrat dans le même bécher, et, quand on a recueilli approximativement 25 cm³, on reverse le filtrat sur le papier, répétant cette même opération pendant une heure, en ayant soin de transférer, de cette manière, tout le kaolin sur le filtre. Au bout d'une heure, on retire la solution du filtre en troublant le moins possible le kaolin, puis on remplit de nouveau le filtre avec cette solution, et on commence à recueillir le filtrat dès qu'il devient optiquement clair.

On mesure à la pipette 50 cm³ de filtrat dans une

capsule tarée, on évapore, on sèche, on refroidit et l'on pèse jusqu'à poids constant.

Le poids du résidu est rapporté à 100 grammes de substance comme précédemment.

La solution tannique doit être détannisée en l'agitant avec de la poudre de peau chromée pendant exactement 10 minutes.

II. — *Préparation de la poudre de peau chromée.*

Suivant le nombre d'analyses à effectuer, on pèse un multiple de la quantité de poudre de peau correspondant à 6 g.,25 de peau sèche et on la fait digérer avec 10 fois son poids d'eau distillée pendant une heure. On ajoute, pour chaque gramme de poudre de peau sèche utilisée, 1 cm³ de la solution stock d'alun de chrome et le tout est bien mélangé. On continue à remuer fréquemment pendant plusieurs heures puis on laisse reposer une nuit. Le matin, on transfère la poudre chromée sur une toile de lin propre, on fait égoutter et l'on essore. On place la toile contenant la poudre dans un récipient convenable et on verse sur la poudre une quantité d'eau équivalant à 15 fois le poids de poudre de peau sèche utilisé. On mélange soigneusement la poudre et l'eau et on laisse digérer pendant 15 minutes ; au bout de ce temps, on sort la toile et la poudre, on fait égoutter immédiatement et on essore jusqu'à environ 75 p. 100 d'humidité. On fait digérer la poudre trois fois encore de la même manière. Après la digestion finale, on essore la poudre de manière qu'elle contienne aussi exactement que possible 73 p. 100 d'humidité, ni moins de 72, ni plus de 74 p. 100.

On brise soigneusement le gâteau de poudre de peau chromée humide et on le malaxe jusqu'à ce qu'il

soit uniforme et bien exempt de morceaux. On pèse les quantités voulues pour les déterminations des non-tanins, on les met dans les bocaux à agitation que l'on ferme hermétiquement.

III. — *Détermination des non-tanins.*

A 100 cm³ de la solution tannique préparée pour l'analyse, on ajoute une quantité de poudre de peau humide correspondant le plus possible au poids de 6 g.,25 (ni moins de 6 g.,1, ni plus de 6 g.,4) de poudre de peau sèche et l'on agite immédiatement pendant exactement 10 minutes dans un agitateur mécanique à 50-65 tours à la minute (cette agitation peut très bien être faite à la main suivant un rythme auquel il est facile de s'habituer). On verse la poudre et la solution sur une toile de lin propre et sèche, on fait égoutter et l'on essore à la main. On ajoute au filtrat 1 gramme de kaolin, on mélange soigneusement et on verse sur le papier-filtre ; on reverse le filtrat à plusieurs reprises sur l'entonnoir, jusqu'à ce qu'il soit clair..

(Le filtrat doit être essayé avec le réactif à la gélatine salée et si 10 cm³ donnent un trouble avec 1 ou 2 gouttes de réactif, le fait doit être mentionné).

On mesure alors à la pipette 50 cm³ du filtrat dans une capsule tarée, on évapore, on sèche, on refroidit et on pèse. On corrige le poids du résidu en raison de la dilution causée par l'eau contenue dans le poids employé de poudre de peau humide, et on calcule le pourcentage des non-tanins,

IV. — *Les matières tannantes absorbables par la poudre de peau sont obtenues par différence entre les pourcentages de matières solubles totales et de non-tanins.*

Le pourcentage en matières insolubles est représenté par la différence entre le pourcentage des matières solides totales et celui des matières solubles totales.

Exactitude de la méthode.

Toutes les analyses doivent représenter la moyenne de deux déterminations. Les poids des résidus devront concorder à 2 milligrammes près, de sorte que l'erreur absolue dans la teneur en tanin ne soit pas supérieure à 2 p. 100. On devra recommencer l'analyse jusqu'à l'obtention d'une pareille concordance et on devra clairement spécifier sur le bulletin d'analyse que les résultats sont la moyenne de telles déterminations. Ces résultats devront être établis de la façon suivante :

- I. — Humidité,
- II. — Matières solides totales,
- III. — Matières solubles,
- IV. — Matières non-tannantes solubles ou non-tanins,

V. — Matières tannantes absorbées par la peau et dont le poids est obtenu, comme nous l'avons vu, en retranchant le poids des non-tanins du poids des matières solubles. Remarquons en passant que le poids ainsi obtenu ne représente pas d'une manière absolue le tanin absorbé par la peau : il y a d'autres substances qui sont également fixées, les matières colorantes par exemple.

Le long exposé que nous venons de faire de la méthode officielle de dosage des tanins montre que cette méthode présente un caractère plus conventionnel que réellement scientifique et qu'elle comporte un certain nombre d'opérations qui doivent être effectuées dans des conditions bien déterminées principalement en ce qui concerne :

la clarification de la liqueur analytique,
sa concentration,
la préparation de la poudre de peau,
son chromage et son lavage après chromage,
les proportions relatives de poudre de peau et de liqueur mises en présence.

Mais, ces conditions étant rigoureusement respectées, on obtient par cette méthode des résultats tout à fait satisfaisants, comme le fait remarquer M. FRANÇOIS [10] et comme nous avons pu le vérifier nous-même. Avant d'entreprendre nos dosages nous avons, en effet, évalué par cette méthode la teneur en tanin de deux échantillons de noix de Galle, et en opérant dans les conditions que nous venons d'exposer nous avons obtenu les chiffres suivants :

Echantillon I :

Humidité	11,07	p. 100	
Matières solides totales	75,67	—	
Matières solubles totales	73,98	—	} Tanin : 63,98 p. 100
Non-tanins	10,00	—	

Echantillon II :

Humidité	10,93	p. 100	
Matières solides totales	78,32	—	
Matières solubles totales	75,94	—	} Tanin : 66,67 p. 100
Non-tanins	9,27	—	

Soit 63,98 p. 100 et 66,67 p. 100, chiffres parfaitement en accord avec ceux du Codex qui indique une

teneur de « 65 p. 100 de tanin environ » dans la noix de Galle d'ALEP.

La « shake method », appliquée à quatre échantillons de chacune de nos plantes, bistorte, tormentille et fraisier a donné les résultats suivants :

Bistorte.

Echantillon I :

Humidité	11,6	p. 100	
Matières solides totales	31,07	—	
Matières solubles totales	28,64	—	} Tanin : 11,87 p. 100
Non-tanins	16,77	—	

Echantillon II :

Humidité	11,85	p. 100	
Matières solides totales	29,08	—	
Matières solubles totales	25,68	—	} Tanin : 11,13 p. 100
Non-tanins	14,55	—	

Echantillon III :

Humidité	11,97	p. 100	
Matières solides totales	28,34	—	
Matières solubles totales	26,54	—	} Tanin : 11,62 p. 100
Non-tanins	14,92	—	

Echantillon IV :

Humidité	11,47	p. 100	
Matières solides totales	30,21	—	
Matières solubles totales	27,45	—	} Tanin : 12,29 p. 100
Non-tanins	15,16	—	

Tormentille.

Echantillon I :

Humidité	12,16	p. 100	
Matières solides totales	37,20	—	
Matières solubles totales	33,87	—	} Tanin : 21,75 p. 100
Non-tanins	12,12	—	

Echantillon II :

Humidité	12,41	p. 100	
Matières solides totales	36,26	—	
Matières solubles totales	33,72	—	} <i>Tanin</i> : 22,05 p. 100
Non-tanins	11,67	—	

Echantillon III :

Humidité	11,97	p. 100	
Matières solides totales	37,41	—	
Matières solubles totales	33,97	—	} <i>Tanin</i> : 21,31 p. 100
Non-tanins	12,66	—	

Echantillon IV :

Humidité	12,27	p. 100	
Matières solides totales	35,89	—	
Matières solubles totales	33,06	—	} <i>Tanin</i> : 20,85 p. 100
Non-tanins	12,21	—	

Fraisier.

Echantillon I :

Humidité	12,97	p. 100	
Matières solides totales	12,38	—	
Matières solubles totales	11,05	—	} <i>Tanin</i> : 7,48 p. 100
Non-tanins	3,87	—	

Echantillon II :

Humidité	13,45	p. 100	
Matières solides totales	13,25	—	
Matières solubles totales	11,80	—	} <i>Tanin</i> : 7,48 p. 100
Non-tanins	4,32	—	

Echantillon III :

Humidité	12,86	p. 100	
Matières solides totales	12,65	—	
Matières solubles totales	11,45	—	} <i>Tanin</i> : 7,73 p. 100
Non-tanins	3,72	—	

Echantillon IV :

Humidité	13,11	p. 100	
Matières solides totales	12,72	—	
Matières solubles totales	11,20	—	} <i>Tanin</i> : 6,83 p. 100
Non-tanins	4,37	—	

Cette seconde méthode de dosage donne donc, comme la première, des chiffres très voisins pour la richesse tannique des différents échantillons de chacune de nos plantes.

Comparaison des résultats.

Si nous comparons les chiffres obtenus en appliquant la « shake method » à ceux obtenus grâce à la méthode de Ferdinand JEAN, nous avons le tableau suivant :

Nature des plantes et numéros des échantillons	Richesse en tanin		Rapport des deux Méthodes
	Méthode à la poudre de peau	Méthode à l'iode	
<i>Bistorte</i>			
Echantillon I	11,87	7,47	1,58
— II	11,03	7,35	1,50
— III	11,62	7,38	1,57
— IV	12,29	8,03	1,53
<i>Tormentille</i>			
Echantillon I	21,75	19,20	1,13
— II	22,05	18,84	1,17
— III	21,31	17,61	1,21
— IV	20,85	17,97	1,16
<i>Fraisier</i>			
Echantillon I	7,18	5,83	1,23
— II	7,48	6,29	1,19
— III	7,35	5,83	1,26
— IV	6,83	5,69	1,20

De ce tableau, il ressort que les chiffres fournis par la méthode à la poudre de peau sont toujours plus

forts que ceux que donne le dosage à l'iode, ce qui était à prévoir, puisque dans la « shake method » les matières colorantes extractives, sucrées, pectiques, et les non-tanins qui accompagnent les acides astringents influencent toujours le dosage.

En outre, nous remarquons que, pour une même plante, le rapport entre les deux méthodes est sensiblement constant et que ce rapport est plus faible dans le cas de la tormentille et du fraisier, ce qui ne doit pas nous surprendre non plus, puisque l'analyse qualitative ne révèle pas d'acide gallique libre dans ces deux plantes.

De plus il résulte de ces deux séries d'expériences que le fraisier n'est pas intéressant au point de vue de sa teneur en tanin. Mais il n'en est pas de même de la bistorte que M. WATTIEZ proposait dès 1920 de substituer au ratanhia [17] et surtout de la tormentille.

Cette plante, en effet, est sensiblement aussi riche en tanin que le ratanhia ; comme elle peut être cultivée et récoltée sur place, elle offrirait au point de vue économique, une supériorité incontestable sur la drogue exotique à laquelle elle pourrait être substituée sans inconvénient, car les préparations galéniques obtenues avec le rhizome de tormentille, tout en présentant les mêmes propriétés que celles dont la base est le ratanhia, sont d'un goût plus agréable [7].

CHAPITRE II.

Influence de la période de la récolte et du mode de dessiccation sur la richesse tannique d'une plante,

Ces dosages étant effectués, il nous a paru intéressant de comparer la teneur en principes tanniques d'une plante à des périodes différentes de végétation et de voir, en même temps, l'influence du mode de dessiccation.

Nous voulions examiner, à ces différents points de vue les trois plantes qui ont fait l'objet de notre travail. Mais la faible teneur en tanin du fraisier enlevait tout intérêt à ces recherches en ce qui le concerne ; quant à la bistorte, il nous a été impossible de nous procurer des rhizomes frais.

Nous avons, de ce fait, limité nos expériences à la tormentille récoltée, d'une part, fin septembre et fin novembre d'autre part.

Nous avons desséché ces échantillons à l'étuve à 100°, à l'air et dans le vide. Dans chaque cas nous avons poussé la dessiccation jusqu'à poids constant. Pour obtenir ce résultat il a fallu un séjour de :

Trois jours dans l'étuve à 100°.

Sept jours sous la cloche à vide (sur P^2O^5 sous 5-6 mm. de mercure).

Un mois à l'air.

Ces plantes desséchées, conservaient néanmoins, dans les trois cas, une certaine humidité qui a été dosée par le procédé exposé dans la technique de la « shake method » (séjour dans l'étuve à 100°, jusqu'à poids constant, d'un gramme de la substance *finement pulvérisée*) et qui a donné les chiffres suivants :

Tormentille récoltée fin septembre :

Desséchée à l'étuve.....	2,78 p. 100 d'humidité
— dans le vide...	9,93 p. 100 —
— à l'air.....	11,92 p. 100 —

Tormentille récoltée fin novembre :

Desséchée à l'étuve.....	1,80 p. 100 d'humidité
— dans le vide...	5,99 p. 100 —
— à l'air.....	8,08 p. 100 —

De la comparaison de ces tableaux, il résulte nettement que la tormentille récoltée en septembre conserve, après dessiccation, quel que soit le procédé employé, plus d'humidité que celle qui a été récoltée en novembre.

Ces différents échantillons ont été, ensuite, analysés au point de vue de leur richesse en tanin suivant la « shake method », mais les résultats ont été rapportés, ici, à 100 grammes de plante *sèche*.

Nous avons obtenu :

Tormentille récoltée fin septembre :

Desséchée à l'étuve :

Matières solides totales.....	23,12 p. 100	} Tanin : 10,05 p. 100
Matières solubles totales.....	20,47 —	
Non-tanins.....	10,42 —	

Desséchée dans le vide :

Matières solides totales.....	28,40 p. 100	} Tanin : 12,45 p. 100
Matières solubles totales.....	26,01 —	
Non-tanins.....	13,56 —	

Desséchée à l'air :

Matières solides totales.....	29,48	p. 100	
Matières solubles totales.....	27,02	—	} Tanin : 12,59 p. 100
Non-tanins.....	14,43	p. 100	

Tormentille récoltée fin novembre :

Desséchée à l'étuve :

Matières solides totales.....	26,90	p. 100	
Matières solubles totales.....	25,06	—	} Tanin : 12,17 p. 100
Non-tanins.....	12,89	—	

Desséchée dans le vide :

Matières solides totales.....	36,93	p. 100	
Matières solubles totales.....	34,61	—	} Tanin : 20,95 p. 100
Non-tanins.....	13,66	—	

Desséchée à l'air :

Matières solides totales.....	37,96	p. 100	
Matières solubles totales.....	35,00	—	} Tanin : 21,29 p. 100
Non-tanins.....	13,71	—	

De l'examen de ces deux séries de tableaux, il ressort que la dessiccation à 100° entraîne une très forte perte de tanin ; il doit se produire une altération profonde de la drogue qui se manifeste déjà par l'altération très sensible de sa couleur.

Par contre, la dessiccation à l'air ou dans le vide (dans les deux cas, la plante conserve sa couleur primitive) donne sensiblement les mêmes résultats.

De plus, la teneur en tanin de la tormentille augmente beaucoup de l'été à l'automne et c'est bien au mois de novembre qu'il convient de la récolter.

CHAPITRE III.

Effet de la concentration des ions H sur la fixation des tanins de la Bistorte, de la Tormentille et du Fraisier par la poudre de peau.

L'acidité des liqueurs tannantes ayant une grande importance dans l'industrie du cuir, au point de vue de la fixation du tanin par la peau, il nous a paru intéressant de rechercher dans quelles proportions variait le pourcentage du tanin de nos plantes, lorsqu'en le dosant par la « shake method », le pH des solutions extractives variait, alors que toutes les autres conditions étaient respectées.

Pour déterminer le pH de ces solutions, deux méthodes s'offraient à nous : la méthode colorimétrique et la méthode électrométrique.

La méthode colorimétrique est fondée sur la coloration communiquée par des réactifs, dits indicateurs, à une solution donnée, cette coloration variant suivant la valeur du pH de la solution. La coloration obtenue est comparée à celle d'étalons traités dans les mêmes conditions, par les mêmes indicateurs et correspondant à un pH connu.

Cette méthode est simple et rapide, mais ne donne de bons résultats que si les solutions à examiner sont incolores ou faiblement colorées. Or nous avons, au

contraire, des solutions très fortement colorées ; nous avons essayé de les rendre propres à l'examen en les traitant par les adsorbants. Mais le noir animal, le noir de Nory, le silicagel, la terre à foulon, n'ont pas produit de décoloration sensible. L'alumine colloïdale, seule, a donné une décoloration partielle, mais encore très insuffisante.

Nous avons donc dû renoncer à la méthode colorimétrique et utiliser la méthode électrométrique, d'ailleurs beaucoup plus précise.

Le principe de cette méthode est le suivant :

Une électrode d'un métal pur se trouvant plongée dans la solution fortement diluée d'un de ses sels, il s'établit entre l'électrode et la solution une différence de potentiel qui dépend de la concentration de la solution en ions du métal de l'électrode.

Si cette électrode est constituée par de l'hydrogène et qu'on la plonge dans une solution aqueuse diluée, l'hydrogène étant un métal, il s'établit, entre cette électrode et la solution aqueuse, une différence de potentiel dépendant de la concentration de la solution en ions hydrogène, et par conséquent du pH.

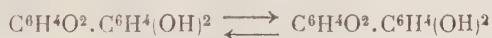
Pour faire la mesure d'un pH, on se sert donc habituellement d'une électrode d'hydrogène qui se compose d'une lame de platine recouverte, par électrolyse, d'un dépôt uniforme de noir de platine, dépôt qu'on sature d'hydrogène. On plonge cette électrode dans la solution dont on veut connaître le pH, et on fait barboter dans la solution de l'hydrogène bien pur. On associe à cette électrode, par l'intermédiaire d'un électrolyte de liaison, une électrode étalon au calomel, dont le potentiel sert de niveau de référence, et on constitue la pile suivante : électrode d'hydrogène

ne, solution de pH inconnu, solution d'un électrolyte (ClK normale, décijnormale ou saturée) ; électrode au calomel.

Mais lorsque la solution à étudier est réductible par l'hydrogène en présence du noir de platine, l'électrode à hydrogène est inutilisable.

Les solutions tannantes entrant dans cette catégorie de liquides réductibles, nous avons substitué à l'électrode à hydrogène, l'électrode à quinhydrone imaginée par Einar BILLMANN.

En 1921, le professeur E. BILLMANN a exposé dans les Annales de Chimie [3] un nouveau procédé de mesure de la concentration en ions H d'une solution. Cette méthode nouvelle est basée sur le fait qu'une solution acide de quinhydrone peut être considérée comme ayant une pression d'hydrogène extrêmement faible, mais en même temps très constante, déterminée par la réaction réversible :



C'est grâce à cette pression d'hydrogène qu'on peut, à l'aide de l'électrode à quinhydrone, mesurer la concentration en ions hydrogène d'une solution.

Les essais faits par BILLMANN ont montré qu'une concentration 0,005 moléculaire de quinhydrone suffit à produire cette pression infime d'hydrogène.

Dans un travail plus récent [4], E. BILLMANN et A. LANGSETH SENSEN ont montré que l'on peut faire varier la concentration de quinhydrone dans l'intervalle 0,005 à 0,00016 mol/lit.

Nous avons remarqué au cours de nos expériences qu'un petit excès de quinhydrone ne gêne jamais.

Dans l'électrode à quinhydrone, (*fig. 3*) on introduit la solution dont il s'agit de prendre le pH après l'avoir agitée au préalable avec un peu de quinhy-

drène solide. On plonge dans la liqueur électrolyte un tube de verre muni d'une lame de platine bien polie et bien propre et l'électrode est prête à servir.

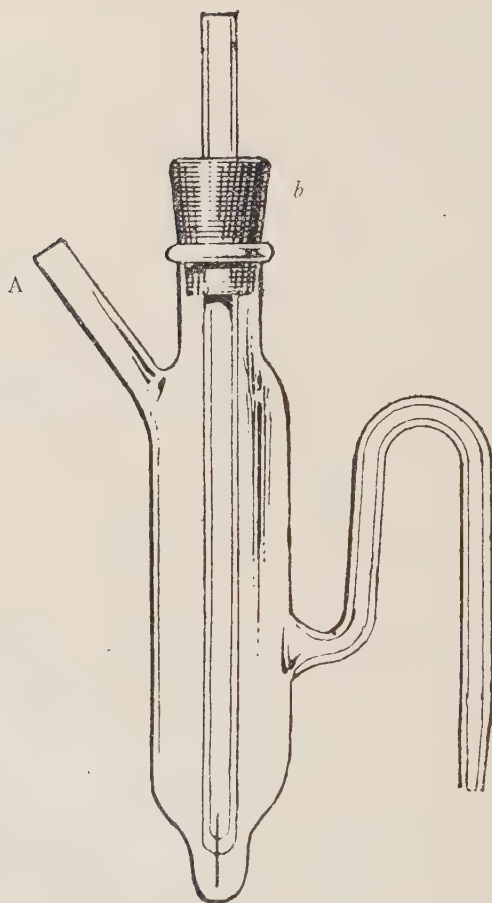


FIG. 3.

(La quantité de liquide est telle que la lame de platine émerge de un ou deux millimètres, conditions dans lesquelles nous avons obtenu la plus grande sensibilité).

Nous préparions nous-même notre quinhydrone.

Nous avons utilisé tout d'abord de la quinhydrone préparée par le procédé BILLMANN [5].

« Une solution de 100 g. d'alun de fer et d'ammonium dans 300 cm³ d'eau chaude (65°) est versée dans une solution chaude de 25 g. d'hydroquinone dans 100 cm³ d'eau. La quinhydrone se précipite sous forme d'aiguilles fines. Le mélange est refroidi avec de la glace. La quinhydrone est filtrée à la trompe et lavée 3 ou 4 fois à l'eau froide. On la laisse sécher 24 heures à l'air entre deux feuilles de papier-filtre. On conserve dans un flacon en verre brun à fermeture émeraude ».

Nous avons préparé ensuite notre quinhydrone selon le procédé VALEUR [16].

Hydroquinone.....	20 g.
Alcool à 95°.....	40 cm ³
Quinone.	10 g.
Alcool à 95°.....	300 cm ³

Mélanger les deux solutions et laisser en contact 24 heures. Filtrer au BÜCHNER sur plaque poreuse, concentrer la dissolution par concentration sous vide et refiltrer après cristallisation ; sécher sur papier filtre et dessiccateur à SO⁴H².

Nous avons préféré cette quinhydrone à la première car elle donnait comparativement à l'électrode à hydrogène (en faisant des mesures de pH de solutions non réductibles, solutions tampons, préparées par nous-même) des résultats plus concordants.

Nous avons remarqué, en outre, que pour avoir des résultats exacts, il y avait intérêt à ne pas préparer la quinhydrone plus d'un mois avant son emploi.

Donc la solution tannante additionnée de quinhy-

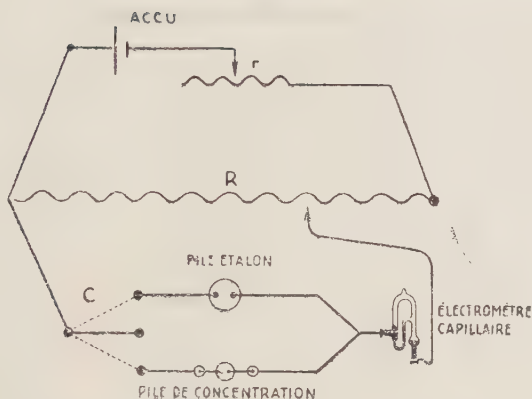
drone est introduite dans l'électrode, le tube A est fermé par un petit capuchon de caoutchouc et le siphon est amorcé naturellement par l'introduction du bouchon *b* portant le tube de verre et la lame de platine.

L'extrémité du siphon est alors plongée dans un vase contenant une solution saturée de ClK dans lequel plonge également l'extrémité du siphon d'une électrode au calomel préparée de la façon habituelle [2].

L'électrode au calomel forme, avec l'électrode à quinhydrone, une pile dont on veut mesurer la force électromotrice. (On n'oubliera pas que l'électrode à quinhydrone est positive par rapport à l'électrode au calomel, sauf pour les pH supérieurs à 7 environ et que cette électrode ne doit pas être utilisée avec des solutions de pH supérieur à 9).

Pour faire cette mesure, on utilise la méthode d'opposition de POGGENDORF qui permet de comparer la force électromotrice inconnue de la pile à une force électromotrice rigoureusement connue.

La force électromotrice voisine de 2 volts d'un accumulateur A est étalée uniformément le long d'une résistance variable R. On commence, grâce au commutateur C, à lui opposer, pendant des temps très courts, une pile étalon de WESTON et en faisant varier R après chaque opposition, à obtenir un courant nul dans un électromètre capillaire placé dans le circuit de la pile étalon.



On remplace alors, à l'aide de C, la pile étalon par la pile dont on veut mesurer la force électromotrice, et, en faisant varier R après des oppositions successives de cette pile à l'accumulateur, on ramène à 0 l'électromètre capillaire.

Des deux valeurs de R, on déduit la force électromotrice cherchée X.

En réalité, l'appareil dont nous nous sommes servi nous permettait, aussitôt après la manipulation précédente de lire directement X en millivolts. La valeur X de la force électromotrice de la pile formée par électrode à quinhydron-liaison-électrode au calomel étant connue, le pH de la solution à examiner est fourni par la formule :

$$\text{pH} = \frac{(Q-A)-X}{B}$$

Q, A et B sont des constantes fonctions de la température et de l'électrode employée.

Q est égal à

$$Q_t = 0,7175 - 0,00074 \, t$$

Nous donnons dans le tableau ci-après les différentes valeurs de ces trois constantes suivant la température.

Température centésimale	A en volts (ClK saturé)	B en volts	Q en volts
15°	0,2525	0,0571	0,7064
16°	0,2517	0,0573	0,70566
17°	0,2509	0,0575	0,70492
18°	0,2503	0,0577	0,70418
19°	0,2495	0,0579	0,70344
20°	0,2488	0,0581	0,70270
21°	0,2482	0,0583	0,70196
22°	0,2475	0,0585	0,70122
23°	0,2468	0,0587	0,70048
24°	0,2463	0,0589	0,69974
25°	0,2458	0,0591	0,69900
26°	0,2453	0,0593	0,69826
27°	0,2448	0,0595	0,69752
28°	0,2443	0,0597	0,69678
29°	0,2438	0,0599	0,69604
30°	0,2434	0,0601	0,69530

C'est à l'aide de la méthode que nous venons de décrire que nous avons mesuré le pH des solutions extractives utilisées pour nos dosages. Nous avons trouvé les chiffres suivants :

<i>Bistorte</i>	Echantillon	I	pH : 5,30
		II	pH : 5,35
		III	pH : 5,40
		IV	pH : 5,30
<i>Tormentille</i>	Echantillon	I	pH : 5,30
		II	pH : 5,20
		III	pH : 5,35
		IV	pH : 5,35
<i>Fraisier</i>	Echantillon	I	pH : 5,95
		II	pH : 5,80
		III	pH : 5,90
		IV	pH : 6,00

Nous comparons dans le tableau suivant les valeurs du pH à la richesse en tanin,

Nature des plantes		Teneur en tanin p. 100 (Méthode à la poudre de peau)	pH des solutions extractives
<i>Bistorte</i>			
Echantillon.....	I	11,87	5,30
—	II	11,13	5,35
—	III	11,62	5,40
—	IV	12,29	5,30
<i>Tormentille</i>			
Echantillon.....	I	21,75	5,30
—	II	22,05	5,20
—	III	21,34	5,35
—	IV	20,85	5,35
<i>Frâsier</i>			
Echantillon	I	7,18	5,95
—	II	7,48	5,80
—	III	7,35	5,90
—	IV	6,83	6,00

Le pH n'est donc pas le même pour toutes les solutions, mais il varie à peine pour une même plante et la variation est peu sensible d'une plante à l'autre ; il diminue en même temps que la teneur en acide tannique augmente sans que toutefois la variation de ces deux nombres présente un rapport constant.

Afin de déterminer pour quelles valeurs du pH avait lieu le maximum de combinaison avec la peau, les expériences suivantes furent effectuées.

Avec les solutions extractives précédemment obtenues, neuf solutions dont le pH allait de 1 à 9 envi-

ron, furent préparées par addition convenable d'acide chlorhydrique ou de soude. (Les valeurs du pH furent déterminées comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre).

Un fait intéressant ressortait immédiatement de la préparation de ces solutions : tandis que les solutions alcalines se coloraient rapidement en brun-rouge foncé à partir de $\text{pH} = 7,4-7,5$, les solutions acidulées prenaient au contraire une teinte de plus en plus claire à mesure que la valeur du pH diminuait.

En outre, il se formait, dans les deux cas, un précipité d'aspect gélatineux, brun rouge pour les pH alcalins, très net à partir de pH 8, jaune clair pour les pH acides, où il apparaissait pour pH 3 et devenait très abondant pour les pH 2 et 1.

Ces solutions préparées, nous avons déterminé, d'une part les matières solubles totales et d'autre part les non-tanins en opérant comme l'indique la « shake method ». Par différence, nous avons le tanin absorbé par la poudre de peau, et le rapport du tanin aux matières solubles nous donnait le pourcentage de la matière absorbée.

Nous grouperons dans des tableaux les résultats obtenus pour chacune de nos plantes et nous ferons suivre chaque tableau d'un graphique indiquant les variations de la quantité de tanin fixé par la poudre de peau, lorsque le pH varie, toutes les autres conditions restant les mêmes.

Ces différents tableaux indiquent que pour les trois plantes étudiées, le pourcentage en tanin, déterminé par la méthode officielle croît avec les valeurs du pH de la solution tannante jusqu'à un maximum atteint pour pH : 8, puis décroît ensuite rapidement.

Nous n'avons pas donné dans ces tableaux de chiffres se rapportant à des pH supérieurs à 9 parce que l'électrode à quinhydrone est inutilisable dans ce cas,

comme nous l'avons dit plus haut. Cependant, des expériences faites sur des solutions où l'addition de NaOH avait été supérieure à celle qui donnait un pH : 9 nous ont prouvé que, dans ces solutions, la quantité de tanin absorbée par la peau continuait à diminuer très brusquement.

Ces constatations faites, il paraissait intéressant de modifier la « shake method » et de demander que les solutions extractives soient amenées à un pH voisin de 8 avant d'effectuer le dosage, puisque, dans ces conditions, pour les trois plantes étudiées, il y a une forte augmentation dans la proportion du tanin fixé par la peau.

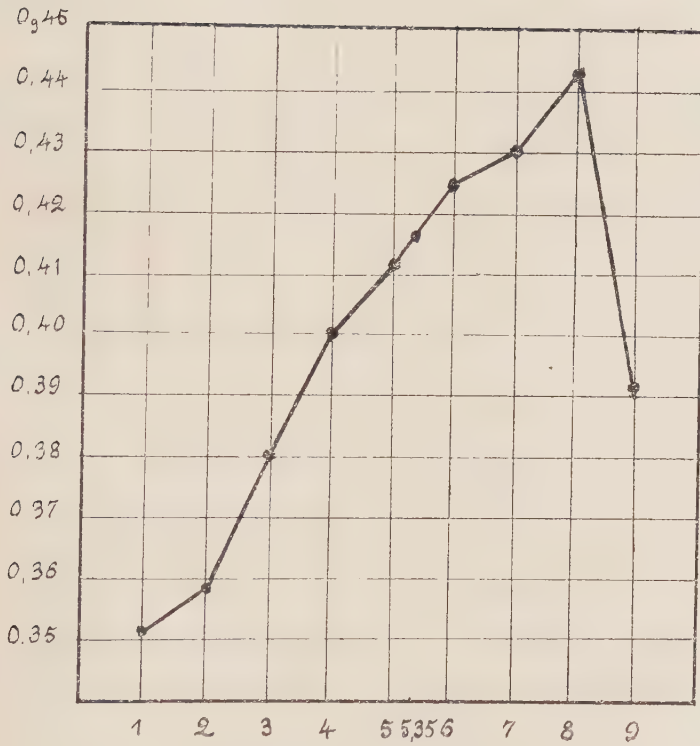
Mais toutes les plantes tannifères ne se comportent pas comme la bistorte, la tormentille et le fraisier. MM. J. A. WILSON et E. J. KERN [19] ont obtenu des résultats différents pour le Quebracho ; MM. A. W. THOMAS et W. KELLY [15] ont remarqué que pour l'écorce d'Hemlok, de Gambier, il y avait un minimum d'absorption du tanin par la peau pour un pH voisin de 5, puis deux maxima, un pour pH : 2-3, un autre pour pH : 7-8, la quantité de tanin absorbé diminuant rapidement pour des valeurs du pH supérieures à 8.

Enfin, MM. A. N. ANFIMOFF et A. PISSARENKO [1] ont constaté, en faisant varier le pH de 1 à 8 que des solutions de *Rhus Cotinus* L. et *Carpinus Dinensis Scopoli* présentaient un maximum d'absorption pour pH : 2-3, et que la plus faible absorption correspondait à pH : 8 ; à une augmentation du pH correspondait une diminution de l'absorption.

Il n'est donc pas possible de généraliser la remarque que nous avons faite au sujet des plantes sur lesquelles ont porté nos expériences, mais nous devons constater, une fois de plus, que le pH des solutions extractives exerce une action manifeste sur l'absorption du tanin par la peau.

Valeurs du pH	Extrait sec dans 100 cm ³ avant l'agitation avec la poudre de peau	Extrait sec dans 100 cm ³ après l'agitation avec la poudre de peau	Tanin absorbé par la poudre de peau	Pourcentage de la matière absorbée
1,11	0,958	0,606	0,352	56,74
2,07	0,956	0,598	0,358	37,44
3 (2,97)	0,975	0,595	0,380	38,99
4,05	0,988	0,588	0,400	40,48
5 (4,93)	0,998	0,586	0,412	41,28
5,35	1,003	0,587	0,416	41,47
6,09	1,009	0,584	0,425	42,12
7,02	1,014	0,583	0,431	42,50
8 (7,96)	1,0225	0,580	0,4425	43,27
9 (environ)	1	0,608	0,392	39,20

Bistorte (échantillon I).

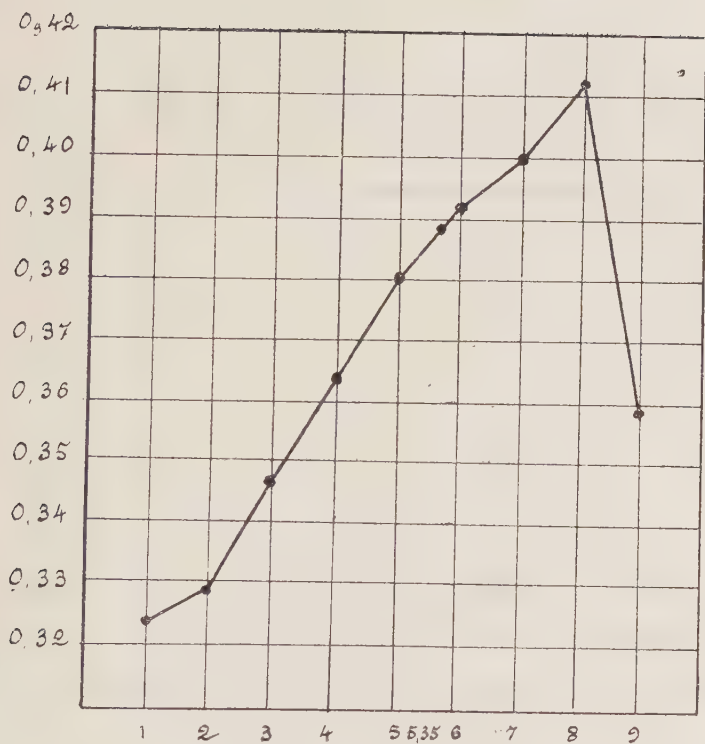


BISTORTE (Echantillon I) (1).

(1) En abscisses sont portées les différentes valeurs du pH et en ordonnées la quantité de tanin absorbé par la poudre de peau en excès dans 100 cm³ de solution extractive.

Valeurs du pH	Extrait sec dans 100 cm ³ avant l'agitation avec la poudre de peau	Extrait sec dans 100 cm ³ après l'agitation avec la poudre de peau	Tanin absorbé par la poudre de peau	Pourcentage de la matière absorbée
1,12	0,852	0,528	0,324	38,02
2,03	0,856	0,528	0,328	38,31
3,06	0,871	0,524	0,347	39,83
4	0,884	0,520	0,364	41,17
5,02	0,894	0,514	0,380	42,50
5,35	0,899	0,510	0,389	43,27
6 (5,95)	0,9035	0,511	0,3925	43,44
7	0,908	0,508	0,400	44,05
8,05	0,915	0,503	0,412	45,02
9 (environ)	0,901	0,513	0,358	39,73

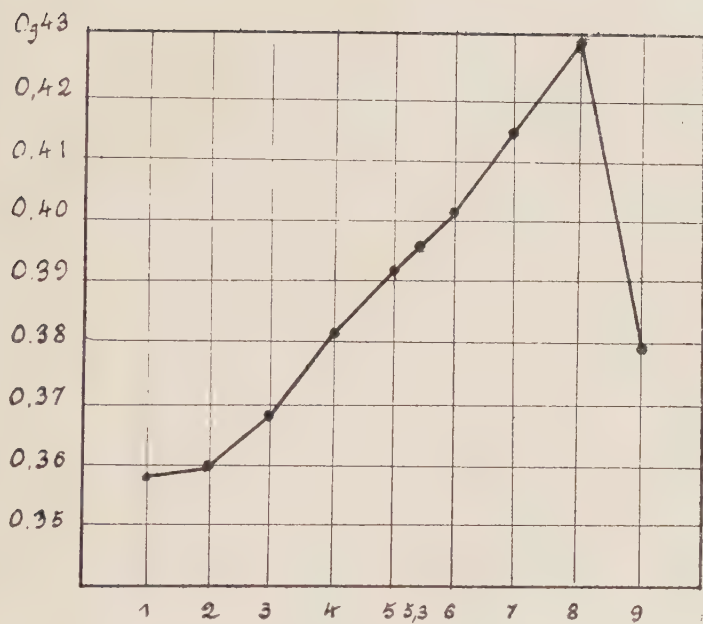
Bistorte (échantillon II).



BISTORTE (Échantillon II).

Valeurs du pH	Extrait sec dans 100 cm ³ avant l'agitation avec la poudre de peau	Extrait se dans 100 cm ³ après l'agitation avec la poudre de peau	Tanin absorbé par la poudre de peau	Pourcentage de la matière absorbée
1,09	0,582	0,224	0,358	61,51
2 (1,98)	0,588	0,228	0,360	61,22
3,05	0,597	0,229	0,368	61,64
4 (3,92)	0,600	0,218	0,382	63,66
5,01	0,604	0,212	0,392	64,90
5,3	0,606	0,210	0,396	65,34
6	0,614	0,213	0,401	65,30
7,09	0,624	0,209	0,415	66,50
8 (7,97)	0,636	0,208	0,428	67,29
9 (environ)	0,612	0,233	0,379	61,92

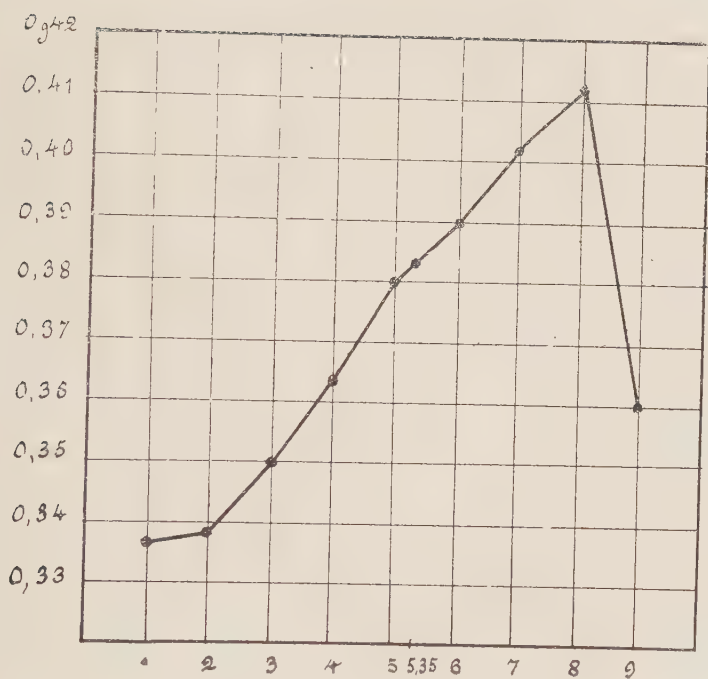
Tormentille (échantillon II).



TORMENTILLE (Échantillon II).

Valeurs du pH	Extrait sec dans 100 cm ³ avant l'agitation avec la poudre de peau	Extrait sec dans 100 cm ³ après l'agitation avec la poudre de peau	Tanin absorbé par la poudre de peau	Pourcentage de la matière absorbée
1,11	0,583	0,246	0,337	57,80
2,05	0,578	0,240	0,338	58,47
3 (2,99)	0,587	0,237	0,350	59,62
4 (3,96)	0,598	0,234	0,364	60,86
5,07	0,609	0,229	0,380	62,39
5,35	0,610	0,227	0,383	62,78
6 (5,94)	0,616	0,226	0,390	63,31
7,02	0,628	0,226	0,402	64,01
8,09	0,636	0,224	0,412	64,77
9 (environ)	0,618	0,258	0,360	58,25

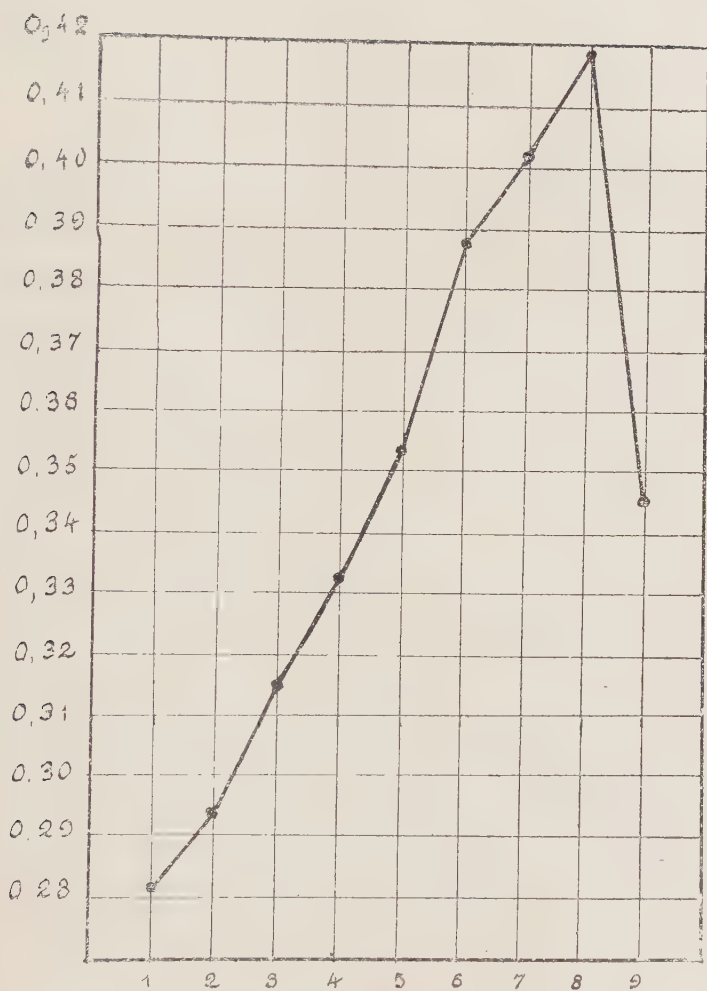
Tormentille (échantillon III).



TORMENTILLE (Échantillon III).

Valeurs du pH	Extrait sec dans 100 cm ³ avant agitation avec la poudre de peau	Extrait sec dans 100 cm ³ après agitation avec la poudre de peau	Tanin absorbé par la poudre de peau	Pourcentage de la matière absorbée
1,15	0,532	0,250	0,282	53
2,11	0,542	0,248	0,294	54,24
3,04	0,569	0,254	0,315	55,36
4,08	0,570	0,238	0,332	58,21
5,12	0,590	0,236	0,354	60
6 (5,95)	0,598	0,210	0,388	64,88
7 (6,92)	0,613	0,211	0,402	65,57
8 (7,96)	0,624	0,206	0,418	66,98
9 (environ)	0,601	0,256	0,345	57,40

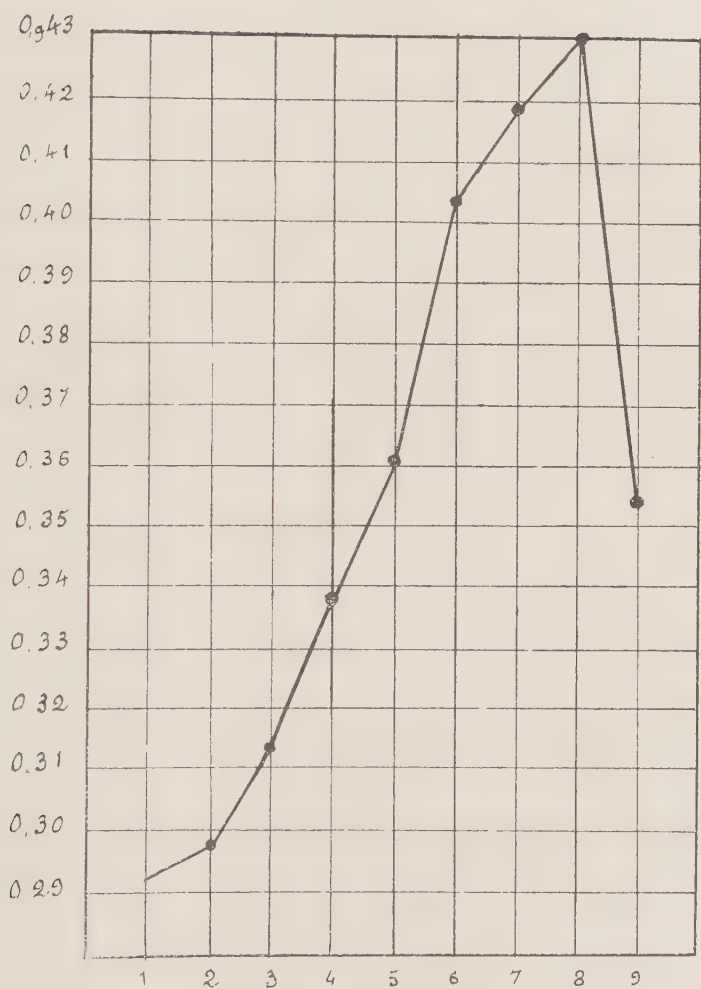
Fraisier (échantillon I).



FRAISIER (Échantillon I).

Valeurs du pH	Extrait sec dans 100 cm ³ avant agitation avec la poudre de peau	Extrait sec dans 100 cm ³ après agitation avec la poudre de peau	Tanin absorbé par la poudre de peau	Pourcentage de la matière absorbée
1,12	0,556	0,264	0,292	52,51
2,13	0,564	0,266	0,298	52,83
3 (2,94)	0,586	0,272	0,314	53,58
4,11	0,612	0,274	0,338	55,22
5 (4,98)	0,628	0,267	0,361	57,48
6 (5,8)	0,638	0,234	0,404	63,32
7,02	0,650	0,232	0,448	64,21
8 (7,94)	0,657	0,228	0,429	65,28
9 (environ)	0,628	0,274	0,354	56,36

Fraisier (échantillon II).



FRAISIER (Échantillon II).

CONCLUSION.

Des recherches qui viennent d'être exposées, il ressort les faits suivants :

La richesse en tanin obtenue par la méthode officielle est pour la bistorte de 11,13 à 12,29 pour cent, pour la tormentille de 20,85 à 22,05, pour le fraisier de 6,83 à 7,73 ;

Le dosage à l'iode donne, dans tous les cas, des pourcentages en tanin légèrement inférieurs au précédents, mais la tormentille reste la plus riche des trois plantes étudiées ;

L'influence de l'époque de la récolte de la tormentille sur sa richesse en tanin est très sensible et le moment le plus favorable est la fin du mois de novembre ;

La dessiccation à l'étuve donne un rendement inférieur à la dessiccation dans le vide ou à l'air libre, ces deux derniers modes donnant sensiblement les mêmes résultats ;

Enfin, la concentration en ions hydrogène la plus favorable à la fixation des tanins de la bistorte, de la tormentille et du fraisier par la poudre de peau, se manifeste pour un pH voisin de 8.

Des chiffres rappelés ci-dessus, il résulte que seules la tormentille et la bistorte sont intéressantes à retenir et peuvent prétendre à remplacer le *ratanhia*.

Nous donnons nettement la préférence à la tormentille, récoltée fin novembre et séchée à l'air libre, pour remplacer la plante exotique. La tormentille croît en grandes quantités dans les régions les plus diverses de notre pays et sa récolte, qui se place après l'achèvement des travaux des champs, pourrait bénéficier d'une main-d'œuvre peu coûteuse.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

E. TASSILLY.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

P. GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

BIBLIOGRAPHIE.

1. ANFIMOFF (A. N.) et PISSARENKO (A. P.). — *Collegium* 1930, **725**, 419-427.
2. BARBAUDY (J.). — *Application de l'électricité à l'analyse chimique* (Etabl. POULENC, édit. juillet 1927).
3. BILLMANN (E.). — *Ann. de Chim.* 1921, (9), **15**, 109-157.
4. BILLMANN (E.) et LANGSETH-SENSEN (A.). — *Bull. Soc. Chim.* 1927, (4), **41**, 147-166.
5. BILLMANN (E.) et HAKON HUND. — *Ann. de Chim.* 1921, (9), **16**, 339.
6. BOUDET. — *Bull. Soc. Chim.* 1906, (3), **35**, 760.
7. DAUSSE (Aidé). — *Répertoire de Pharmacie*, n° 8, 1851-1852.
8. DENIGÈS (G.), CHELLE (L.) et LABAT (A.). — *Précis de Chimie analytique* (MALOINE, édit., Paris, 1931).
9. FISCHER (E.) et FREUDENBERG (K.). — Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. *Berichte d. d. Chem. Gesellsch.* 1912, **45**, 915-935.
10. FRANÇOIS (M.). — *Journal de Pharm. et Chim.* 1928, (8), **7**, 114-121.
11. JACOMET. — *Matières tannantes ; Cuirs*, p. 3.
12. JEAN (F.). — *Industrie des Cuirs et Peaux* (MASSON, édit., Paris, p. 116-126).
13. MEUNIER (L.) et JAMET (A.). — Le problème industriel du tanin. *Chim. et Ind.* 1926, **15**, 499.
14. REMBOLD. — Über die Bestandtheit, d. Tormentillwürzel Sitzb., Ak. Wiss. Wien, 1867, **56**, 391.

15. THOMAS (A.W.) et KELLY (M.W.).— *Indust. engin. Chem.*, 1923, **15**, 1148-1153.
 16. VALEUR (A).— *Ann. Chim. et Phys.* 1900 (7), **21**, 547.
 17. WATTIEZ (N.). — *Journ. de Pharm. de Belgique*, 1920, **2**, 876-878.
 18. WILLIÈRE (Mlle) et STOCKMANS (F.). — *Journ. de Pharm. de Belgique*, 1929, **21**.
 19. WILSON (J.-A.) et KERN (E. J.). — *Journ. Indust. engin. Chem.*, 1922, **44**. 1128-1129,
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. — <i>Les méthodes de dosage du tanin</i>	3
<i>Application à quelques drogues indi-</i> <i>gènes</i>	3
I. — Bistorte	6
II. — Tormentille	7
III. — Fraisier	8
<i>Dosage à l'Iode</i>	9
<i>Dosage à la Poudre de Peau</i>	12
<i>Comparaison des résultats</i>	26
CHAPITRE II. — <i>Influence de la période de la récolte et du</i> <i>mode de dessiccation sur la richesse</i> <i>tannique d'une plante</i>	28
CHAPITRE III. — <i>Effet de la concentration des ions H sur</i> <i>la fixation des tanins de la Bistorte,</i> <i>de la Tormentille et du Fraisier par la</i> <i>poudre de peau</i>	31
CONCLUSION	55

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE M. DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
